

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283044

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C03C 17/34

(21)Application number : 07-085231

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD  
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.1995

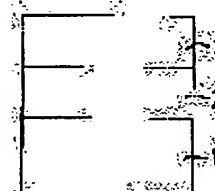
(72)Inventor : NODA KAZUYOSHI  
AIKAWA KATSUAKI  
SHIBATA ITARU  
NISHIDE RIICHI

## (54) HEAT RAY CUTOFF GLASS

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat ray cutoff glass capable of suitably use at a position required high visible ray transmissions and excellent heat ray cutoff performance.

CONSTITUTION: This heat ray cutoff glass is provided with a multiple tungsten oxide film 2 incorporating at least one kind metal element selected from the group consisting of group IIIa, IVa, Vb, VIb, and VIIb in periodic table as a first layer from a substrate 1 side on the transparent substrate 1 and a transparent dielectric film 3 as a second layer on the first layer 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Heat ray cutoff glass characterized by preparing the compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, VIb group, and VIIb group of the periodic table as the 1st layer from a substrate side on a transparent substrate, and coming to prepare a transparence dielectric film as the 2nd layer on said 1st layer.

[Claim 2] Heat ray cutoff glass according to claim 1 characterized by being the oxide film containing at least one sort of metals with which the transparence dielectric film was chosen from the group which consists of zinc, aluminum, and a zirconium.

[Claim 3] Heat ray cutoff glass according to claim 1 characterized by the refractive index of the compound tungstic oxide film being in the range of 1.9-2.6.

[Claim 4] Heat ray cutoff glass according to claim 1 or 2 characterized by the refractive index of a transparence dielectric film being in the range of 1.4-2.2.

[Claim 5] Heat ray cutoff glass according to claim 1 to 4 characterized by creating compound tungstic oxide and a transparence dielectric film by the spatter.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the heat ray cutoff glass which can be used suitable for the part to which high visible-ray permeability and the good heat ray cutoff engine performance are demanded especially about heat ray cutoff glass suitable as a windowpane.

[0002]

[Description of the Prior Art] While intercepting conventionally the specific wavelength part of the sunlight irradiated by the vehicle interior of a room through a windowpane from a viewpoint of energy saving and reducing the temperature rise of the vehicle interior of a room, in order to also reduce the load of a chiller machine, the high windowpane of heat ray cutoff nature is demanded.

[0003] The approach of forming the transparent conductive film represented by the zinc-oxide film which added the mixed film (ITO film) and aluminum of indium oxide and tin oxide on the transparence substrate called the so-called Drew Demi Ra as an approach of intercepting a heat ray, and intercepting a heat ray is learned. The wavelength intercepted although this type of glass intercepts a heat ray is 1.5 micrometers or more, and the heat ray cutoff engine performance is not so good.

[0004] Moreover, carrying out the laminating of the various metal membranes, combining optical cross protection with the Drew Demi Ra effectiveness, and making the light of specific wavelength reflect or penetrate is known. The configuration which sandwiched the silver film with the transparence dielectric film, for example was proposed as this heat ray reflective film (JP,47-6315,B), and sandwiched the nitride film with the transparence dielectric film is proposed (JP,63-206333,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the heat ray reflective film indicated by the above-mentioned official report had the fault that the engine performance which should still be satisfied could not be demonstrated. Moreover, when a silver film is used, the silver film has the value whose sheet resistance is several ohm-10ohm/\*\* extent, and becomes the high thing of electric-wave cutoff nature. Therefore, if such conductive film is used as heat ray cutoff glass, in order to intercept an electric wave, in the building in which the field which needs to penetrate an electric wave, for example, the vehicle interior of a room of an automobile and radio, and television are installed, there was a trouble that a cellular phone, radio, television, etc. could not be used.

[0006] Moreover, when it uses as structural glass, it is said that a windowpane influences surrounding radio field intensity with a skyscraper etc. Furthermore, when the heat ray cutoff film with conductivity was formed on the glass side in which the aerial wire was prepared, there was a trouble that a current flowed and the antenna engine performance deteriorated between aerial wires as indicated by JP,3-122032,A. Moreover, it will be based on the conductivity of the heat ray cutoff film, and if conductivity is good, the problem of electric-wave permeability will also be produced besides the problem that the antenna engine performance deteriorates.

[0007] As explained above, it cannot be said that heat cutoff film, such as a DORUDE mirror type and a silver film, is desirable. Therefore, while the purpose of this invention can intercept a heat ray by simple lamination, an electric wave is to offer the heat ray cutoff glass which can be penetrated satisfactory.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It was attained by the heat ray cutoff glass characterized by the above-mentioned purpose of this invention preparing the compound tungstic oxide film containing at least one

sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, VIb group, and VIIb group of the periodic table as the 1st layer from a substrate side on a transparent substrate, and coming to prepare a transparence dielectric film as the 2nd layer on said 1st layer.

[0009] Hereafter, this invention is further explained to a detail. Drawing 1 shows the configuration of the heat ray cutoff glass of this invention. In drawing 1, 1 shows a transparent substrate. Although it can choose from various glass plates, such as soda lime glass and alumino silicate glass, gray, blue, bronze and a colored-glass plate like the Green color, or a transparence resin substrate like polymethylmethacrylate (PMMA) or a polycarbonate (PC) suitably as this transparent substrate, various glass plates and a coloring plate are especially desirable, and the glass which has the Green color further is desirable.

[0010] The chromaticity diagram of a Yxy display can prescribe the color of the glass which has the Green color. As for the range of 1.00-1.40, and x, it is [ Y ] desirable that the range of the range of 0.24-0.32 and y is 0.30-0.41. Since the glass of the Green color in this range has high light permeability and it has absorption in a near infrared ray region, adiabatic efficiency is further improved remarkably according to concomitant use with the above-mentioned heat ray cutoff film. Moreover, iron ion is contained in the glass which has the tint of the Green system, and the heat insulation property which was excellent with the synergistic effect with the tungstic oxide system heat insulation film of this invention is demonstrated.

[0011] In drawing 1, 2 is the compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, VIb group, and VIIb group of the periodic table prepared on said transparent substrate 1 as the 1st layer.

[0012] 3 is the transparence dielectric film prepared as the 2nd layer on said compound tungstic oxide film whose number is the 1st. This transparence dielectric film 3 is oxide film of at least one sort of metals chosen from the group which consists of zinc, aluminum, and a zirconium (henceforth the specific oxide film).

[0013] As for the refractive index of this specific oxide film 3, it is desirable that it is lower than the compound tungstic oxide film 2. If a refractive index is more low, the optical cross protection by two-layer [ of the compound tungstic oxide film 2 and the specific oxide 3 ] can be used effectively, and a heat ray screening effect can be raised.

[0014] The function which intercepts a heat ray in this invention is based on the optical interference resulting from the compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists mainly of the IIIa group, the IVa group, Vb group, VIb group, and VIIb group of the periodic table.

[0015] Generally, in the condition of having oxidized most in the tungstic oxide film, a tungsten has the valence of 6 \*\*. There is no capacity which is transparent as for the tungstic oxide film, and intercepts a heat ray in this condition. Existence of the pentavalent tungsten returned a little from the condition of having oxidized most produces absorption in a near infrared ray region. A heat ray can be intercepted if this absorption is used. The range of the tungstic oxide with this absorption is 2.50-2.98 in oxygen / tungsten atomic ratio. Infrared absorption is not expectable if it becomes ratios other than this range.

[0016] Moreover, although tungstic oxide is based also on the manufacture approach, it is known that endurance generally is not enough. furthermore -- although conductivity is based also on thickness -- several kohm/\*\* - several -- enough, when it is the range of 10kohms /, and \*\* and the above-mentioned antenna and the trouble of electric-wave permeability are taken into consideration -- high -- it is not the film [ \*\*\*\* ].

[0017] In this invention, the compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, VIb group, and VIIb group of the periodic table on a transparent substrate is used. This multiple oxide film essentially has the strong light absorption of the infrared region which tungstic oxide has.

[0018] At least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group, the IVa group, Vb group, VIb group, and VIIb group of the periodic table have the function which forms the tungstic oxide film into high resistance to several 100kohm/\*\* - several 100M omega/\*\* while they coexist with tungstic oxide as a stable oxide in the compound tungstic oxide film and improve the badness of tungstic oxide independent endurance.

[0019] As an IIIa group, Mn is preferably used as Cr and a VIIb group as V or Nb, and a VIb group as Si and a Vb group as Al and an IVa group. As for the content of these elements, it is desirable to contain in the range of five to 15 atomic ratio to a tungsten. This is not because it is easy to produce the alloy target for multiple

oxides, and is not necessarily limited to the above-mentioned element. As for the refractive index of the compound tungstic-acid ghost film, it is desirable that it is in the range of 1.9 to 2.8.

[0020] Although these heat ray cutoff film can be used, choosing it suitably from the well-known membrane formation approaches, for example, membranes can be formed also by the wet forming-membranes methods, such as the vacuum forming-membranes methods, such as a spatter, vacuum deposition, the ion plating method, and a chemistry gaseous-phase method (CVD method), and a sol gel process, it is desirable to form membranes by the spatter from viewpoints, such as large-area-izing and productivity, especially.

[0021] A multiple oxide can be formed by the following spatters. The multiple oxide film can be formed on a glass substrate in the so-called reactant spatter using the mixed gas of the argon (Ar) which used the predetermined concentration \*\*\*\* alloy target and was adjusted to the predetermined gas ratio as sputtering gas in at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of the IIIa group of a tungsten and the periodic table, an IVa group, Vb group, a VIb group, and a VIIb group as a spatter target, and oxygen (O<sub>2</sub>).

[0022] Although the range of the refractive index of the compound tungstic-acid ghost film is 1.9 to 2.8, while optical cross protection shows up, the permeability of a visible region rises, reflection of an infrared region goes up and it absorbs a heat ray, it can be reflected by considering as the structure which carried out the laminating of the transparence dielectric film of a low refractive index by this film top. By making it such a configuration, the heat ray screening effect went up further, and it resulted in this invention. Moreover, the transparence dielectric film 3 of the maximum upper layer also has oxidation of the compound tungstic oxide film 2, and the effectiveness as a protective coat over the problem of with a blemish.

[0023] Although it is not restricted as long as it is the thickness which can discover the heat ray cutoff function of the compound tungstic oxide film 2 at least as thickness of each class, it is especially desirable that it is the range of 2-200nm. If the thickness of the compound tungstic oxide film 2 is set to less than 2nm, the film will become island-like, and when it exceeds 200nm conversely, it is inferior to economical efficiency. In order to obtain stability and the positive engine performance in the whole film configuration further in addition to these both, it is desirable that it is the range of 5-150nm.

[0024] Although the specific oxide film 3 is not restricted as long as it is the thickness which can discover the compound tungstic oxide film 2 and optical cross protection, it is especially desirable that it is the range of 2-100nm. If the thickness of the specific oxide film 3 is set to less than 2nm, the film will become island-like, and when it exceeds 100nm conversely, it is inferior to economical efficiency. In order to obtain stability and the positive engine performance in the whole film configuration further in addition to these both, it is desirable that it is the range of 5-80nm.

[0025] According to the heat ray cutoff glass of this invention, while being able to intercept a heat ray efficiently with a simple configuration, sufficient electric-wave permeability is acquired. Moreover, although the heat ray cutoff glass of this invention can be used with the veneer, it cannot be overemphasized that it can be used as a glass laminate or multiple glass.

[0026]

[Function] This invention as the 1st layer from a substrate side on a transparent substrate The IIIa group of the periodic table, The compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of an IVa group, Vb group, a VIb group, and a VIIb group is prepared. By considering as the heat ray cutoff glass characterized by coming to prepare the specific oxide film as the 2nd layer on said 1st layer, a heat ray is effectively intercepted by simple lamination, and the windowpane which has good electric-wave permeability is obtained.

[0027]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by this although an example explains this invention to a detail further.

[0028] an example 1 -- after carrying out cleaning washing and carrying out the pure-water rinse of the transparent glass substrate in isopropyl alcohol, it dried by the nitrogen blow. This transparence glass substrate was conveyed in the sputtering system, and it exhausted to  $5 \times 10^{-6}$  Torr. In the vacuum tub, the alloy target (0.05:Si:W=1 atomic ratio) of the silicon containing the silicon used as heat ray cutoff film of the compound tungstic oxide film 2 for tungstic oxide film and a tungsten and the zinc target for zinc oxides used as specific oxide film 3 were installed.

[0029] First, as sputtering gas, the mixed gas of an argon and oxygen was adjusted so that it might become

Ar:O 2 = 30:4, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as  $5 \times 10^{-3}$  Torr, and the tungstic oxide film 2 which contained silicon by the reactant spatter by spatter power 500W was formed to 50nm. Next, as sputtering gas, the mixed gas of an argon and oxygen was adjusted so that it might become Ar:O 2 = 1:1, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as  $5 \times 10^{-3}$  Torr further, and the zinc-oxide film was formed to 70nm as specific oxide film 3 by the reactant spatter by spatter power 400W. The refractive index of the tungstic oxide film containing silicon was 1.9, and the refractive index of the zinc-oxide film was 2.0.

[0030] Thus, the optical property of the formed heat ray cutoff glass was fully intercepting the heat ray of sunlight with 58% of solar radiation permeability with sufficient visible-ray permeability and sufficient visibility at 79% of visible-ray permeability. Furthermore, the membrane resistance values at this time were 30M  $\Omega$ , and when they used this glass as a windowpane for buildings, the cellular phone could use them without trouble and they were able to receive FM and AM electric wave good on radio. Moreover, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it convenient similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0031] On a film ingredient and membrane formation conditions equivalent to example 2 example 1, using the Green glass which replaces with a transparent glass substrate and has the value of  $Y = 1.27$ ,  $x = 0.2856$ , and  $y = 0.3176$ , set thickness of the tungstic oxide film 2 containing silicon to 40nm, and thickness of the zinc-oxide film 3 was set to 50nm, and also heat ray cutoff glass was formed completely like the example 1.

[0032] The optical property in this configuration had visible-ray permeability and visibility sufficient at 77% of visible-ray permeability to be required as a windowpane, and was fully intercepting the heat ray of sunlight at 53% of solar radiation permeability. Moreover, when this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Furthermore, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it convenient similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0033] That from which example 3 examples 1 and 2 and a film ingredient differ is explained. Cleaning washing of the Green glass substrate used in the example 2 was carried out in isopropyl alcohol, and it dried by the nitrogen blow after the pure-water rinse. This transparent glass substrate was conveyed to the sputtering system, and it exhausted to  $5 \times 10^{-6}$  Torr. In the vacuum tub, the alloy target (W= 0.1:A1:1 atomic ratio) of the aluminum for aluminum content tungstic oxide film and the tungsten which are used as compound tungstic oxide film 2, and the aluminum target for aluminum-oxide film used as specific oxide film 3 were installed.

[0034] First, as sputtering gas, the mixed gas of an argon and oxygen was adjusted so that it might become Ar:O 2 = 30:4, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as  $5 \times 10^{-3}$  Torr, and the aluminum content tungstic oxide film was formed to 90nm by the reactant spatter by spatter power 500W. Next, as sputtering gas, the mixed gas of an argon and oxygen was adjusted so that it might become Ar:O 2 = 1:1, exhaust velocity and a quantity of gas flow were adjusted so that the gas pressure in a vacuum tub might serve as  $5 \times 10^{-3}$  Torr in argon gas, and the aluminum-oxide film was formed to 40nm as specific oxide film 3 by spatter power 400W. Thus, the refractive index of the obtained aluminum content tungstic oxide film was 2.1, and the refractive index of the aluminum-oxide film was 1.6.

[0035] The optical property in this configuration was fully intercepting the heat ray of sunlight at 47% of solar radiation permeability with visible-ray permeability and visibility sufficient at 72% of visible-ray permeability to be required as a windowpane. Moreover, when this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Furthermore, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it convenient similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0036] The tungstic oxide film which uses the alloy target (Cr:W=0.1:1) of chromium and a tungsten instead of the alloy target of aluminum and a tungsten as compound tungstic oxide film 2 in example 4 example 3, and contains chromium was formed to 80nm, and also heat ray cutoff glass was formed completely like the example 3. The refractive index of the chromium content tungstic oxide film was 2.4.

[0037] The optical property in this configuration was fully intercepting the heat ray of sunlight at 47% of solar radiation permeability with visible-ray permeability and visibility sufficient at 71% of visible-ray permeability to be required as a windowpane. Furthermore, when this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on

radio. Moreover, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it convenient similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0038] 55nm of zirconium dioxide film was set to 60nm instead of the zinc oxide film as specific oxide film 3 using the tungstic oxide film which contains manganese instead of the silicon content tungstic oxide film as compound tungstic oxide film 2 in example 5 example 1, and also heat ray cutoff glass was formed completely like the example 1. Mn:W of the alloy target of the manganese used at this time and a tungsten used 0.2:1. The refractive index of the manganese content tungstic oxide film was 2.3, and the refractive index of the zirconium dioxide film was 1.9.

[0039] The optical property in this configuration was fully intercepting the heat ray of sunlight at 52% of solar radiation permeability with visible-ray permeability and visibility sufficient at 77% of visible-ray permeability to be required as a windowpane. Moreover, when this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Furthermore, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it convenient similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0040] 65nm of tungstic oxide film which contains vanadium instead of the tungstic oxide film which contains manganese as compound tungstic oxide film 2 was used using the Green glass which replaces with the transparence glass substrate in example 6 example 5, and has the value of  $Y=1.30$ ,  $x=0.30$ , and  $y=0.38$ , and also heat ray cutoff glass was formed completely like the example 5. V:W of the alloy target of the vanadium and the tungsten which were used at this time was 0.1:1. The refractive index of the vanadium content tungstic oxide film was 2.2.

[0041] The optical property in this configuration was fully intercepting the heat ray of sunlight at 50% of solar radiation permeability with visible-ray permeability and visibility sufficient at 74% of visible-ray permeability to be required as a windowpane. Moreover, when this glass was used as a windowpane for buildings, the cellular phone could use it without trouble and FM and AM electric wave were able to be received good on radio. Furthermore, even if it used it as a windowpane for automobiles, the cellular phone could use it convenient similarly, and on radio, FM and AM electric wave were able to be received good.

[0042] The configuration example 1 of an example: Glass / Si content tungstic oxide film (50nm) / zinc-oxide film (70nm)

Example 2: Green glass / Si content tungstic oxide film (40nm) / zinc-oxide film (50nm)

Example 3: Green glass / aluminum content tungstic oxide film (90nm) / oxidation aluminum film (40nm)

Example 4: Green glass / Cr content tungstic oxide film (80nm) / oxidation aluminum film (40nm)

Example 5: Glass / Mn content tungstic oxide film (55nm) / zirconium dioxide film (60nm)

Example 6: Green glass / V content tungstic oxide film (65nm) / zirconium dioxide film (60nm)

[0043]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the heat ray cutoff glass of this invention, as the 1st layer from a substrate side on a transparent substrate The IIIa group of the periodic table, The compound tungstic oxide film containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of an IVa group, Vb group, a VIb group, and a VIIb group is prepared. By considering as the heat ray cutoff glass characterized by coming to prepare the specific oxide film as the 2nd layer on said 1st layer, a heat ray is effectively intercepted by simple lamination, and the windowpane which has good electric-wave permeability is obtained.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

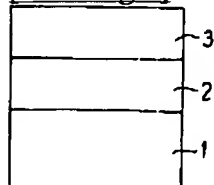
**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1]

---

[Translation done.]



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283044

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl.

C03C 17/34

(21)Application number : 07-085231

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD  
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 11.04.1995

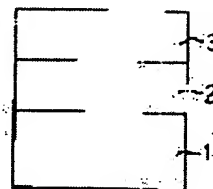
(72)Inventor : NODA KAZUYOSHI  
AIKAWA KATSUAKI  
SHIBATA ITARU  
NISHIDE RIICHI

## (54) HEAT RAY CUTOFF GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat ray cutoff glass capable of suitably use at a position required high visible ray transmissions and excellent heat ray cutoff performance.

CONSTITUTION: This heat ray cutoff glass is provided with a multiple tungsten oxide film 2 incorporating at least one kind metal element selected from the group consisting of group IIIa, IVa, Vb, VIb, and VIIb in periodic table as a first layer from a substrate 1 side on the transparent substrate 1 and a transparent dielectric film 3 as a second layer on the first layer 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-283044

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51)IntCl.<sup>6</sup>

C 0 3 C 17/34

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 3 C 17/34

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-85231

(22)出願日 平成7年(1995)4月11日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 野田 和良

神奈川県愛甲郡愛川町角田字小沢上原426

番の1 旭硝子株式会社相模事業所内

(72)発明者 相川 勝明

神奈川県愛甲郡愛川町角田字小沢上原426

番の1 旭硝子株式会社相模事業所内

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

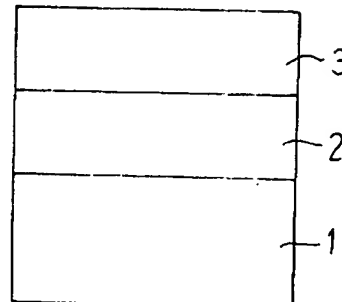
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱線遮断ガラス

(57)【要約】

【目的】 高い可視光線透過率及び良好な熱線遮断性能が要求される部位に好適に使用することのできる熱線遮断ガラスを提供すること。

【構成】 透明な基板上に、基板側より第1層として周期律表のⅢⅠⅠa族、Ⅳa族、Ⅴb族、Ⅵb族及びⅦⅠⅠb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設け、前記第1層上に第2層として透明誘電体膜を設けてなることを特徴とする熱線遮断ガラス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明な基板上に、基板側より第 1 層として周期律表の I I I a 族、I V a 族、V b 族、V I b 族及び V I I b 族から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設け、前記第 1 層上に第 2 層として透明誘電体膜を設けてなることを特徴とする熱線遮断ガラス。

【請求項 2】 透明誘電体膜が亜鉛、アルミニウム及びジルコニウムから成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属を含有する酸化物膜であることを特徴とする請求項 1 記載の熱線遮断ガラス。

【請求項 3】 複合酸化タングステン膜の屈折率が 1.9~2.6 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の熱線遮断ガラス。

【請求項 4】 透明誘電体膜の屈折率が 1.4~2.2 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱線遮断ガラス。

【請求項 5】 複合酸化タングステン及び透明誘電体膜がスパッタ法で作成されたことを特徴とする請求項 1 乃至 4 記載の熱線遮断ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窓ガラスとして好適な熱線遮断ガラスに関し、特に高い可視光線透過率及び良好な熱線遮断性能が要求される部位に好適に使用することのできる熱線遮断ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、省エネルギーの観点から窓ガラスを通じて車室内に照射される太陽光の特定の波長部分を遮断し、車室内の温度上昇を低減させると共に、冷房機器の負荷をも低減させるため熱線遮断性の高い窓ガラスが要求されている。

【0003】 熱線を遮断する方法としては、いわゆるドルーデミラーと呼ばれる透明基板上に酸化インジウムと酸化錫の混合膜（ITO 膜）やアルミニウムを添加した酸化亜鉛膜に代表される透明導電性膜を成膜して熱線を遮断する方法が知られている。このタイプのガラスは熱線を遮断するものの遮断する波長が 1.5  $\mu\text{m}$  以上であり、熱線遮断性能はあまり良くない。

【0004】 また、各種金属膜を積層しドルーデミラー効果に光干渉効果を組み合わせることで特定波長の光を反射又は透過させることが知られている。この熱線反射膜としては、例えば銀膜を透明誘電体膜で挟んだ構成が提案され（特公昭 47-6315 号公報）、また窒化物膜を透明誘電体膜で挟んだ構成が提案されている（特開昭 63-206333 号公報）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記公報に記載された熱線反射膜は、未だ満足すべき性能を発揮し得ないという欠点があった。また、銀膜を利用した

場合には、銀膜はシート抵抗値が数  $\Omega$  - 10  $\Omega$ /□程度の値を有しており電波遮断性の高いものとなる。従って熱線遮断ガラスとしてこのような導電性膜を使用すると、電波を遮断するため、電波を透過する必要がある分野、例えば自動車の車室内やラジオ、テレビを設置してある建物内等では携帯電話、ラジオ、テレビ等を使用することができないという問題点があった。

【0006】 また、建築用ガラスとして用いた場合には、高層ビルなどで窓ガラスが周囲の電波強度に影響すると言われている。更に、アンテナ線が設けられたガラス面上に導電性のある熱線遮断膜を形成すると、特開平 3-122032 号公報に開示されているようにアンテナ線間に電流が流れアンテナ性能が劣化するという問題点があった。また、熱線遮断膜の導電性にもよるが、導電性がよいとアンテナ性能が劣化するという問題以外にも電波透過性の問題も生じてくる。

【0007】 以上説明したように、ドルーデミラータイプや銀膜などの熱線遮断膜は好ましいとは言えない。従って本発明の目的は、簡素な層構成で熱線を遮断することができると共に、電波が問題なく透過することのできる熱線遮断ガラスを提供することにある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の上記の目的は、透明な基板上に、基板側より第 1 層として周期律表の I I I a 族、I V a 族、V b 族、V I b 族及び V I I b 族から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設け、前記第 1 層上に第 2 層として透明誘電体膜を設けてなることを特徴とする熱線遮断ガラスにより達成された。

【0009】 以下、本発明を更に詳細に説明する。図 1 は本発明の熱線遮断ガラスの構成を示す。図 1 において、1 は透明な基板を示す。この透明な基板としては、ソーダライムガラスやアルミノシリケートガラスなどの各種ガラス板、グレー、ブルー、ブロンズ及びグリーン色のような着色ガラス板、又はポリメチルメタアクリレート（PMMA）やポリカーボネイト（PC）のような透明樹脂基板から適宜選択することができるが、特に各種ガラス板や着色板が好ましく、更にはグリーン色を有するガラスが好ましい。

【0010】 グリーン色を有するガラスの色は Y x y 表示の色度図で規定することができる。Y は 1.00 ~ 1.40 の範囲、x は 0.24 ~ 0.32 の範囲、y は 0.30 ~ 0.41 の範囲であることが好ましい。この範囲にあるグリーン色のガラスは高い可視光透過率を有し、近赤外線域に吸収を有するので、上記した熱線遮断膜との併用により更に断熱効果が著しく改善される。また、グリーン系の色合いを有するガラスには鉄イオンが含まれ、本発明の酸化タングステン系断熱膜との相乗効果によって優れた断熱性能が発揮される。

【0011】 図 1 において、2 は第 1 層として前記透明

な基板 1 上に設けられた周期律表の I I I a 族、I V a 族、V b 族、V I b 族及び V I I b 族から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜である。

【0012】3 は第 2 層として前記第 1 層である複合酸化タングステン膜上に設けられた透明誘電体膜である。この透明誘電体膜 3 は亜鉛、アルミニウム及びジルコニウムから成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属の酸化物膜である（以下、特定酸化物膜という）。

【0013】この特定酸化物膜 3 の屈折率は複合酸化タングステン膜 2 より低いことが好ましい。屈折率がより低ければ、複合酸化タングステン膜 2 と特定酸化物 3 との 2 層による光干渉効果を有効に利用することができ熱線遮断効果を向上させることができる。

【0014】本発明において熱線を遮断する機能は、主として周期律表の I I I a 族、I V a 族、V b 族、V I b 族及び V I I b 族から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜に起因した光干渉による。

【0015】一般に、酸化タングステン膜において最も酸化された状態ではタングステンは 6 価の価数をもつ。この状態では酸化タングステン膜は透明であり、熱線を遮断する能力はない。最も酸化された状態より若干還元された 5 価のタングステンが存在すると近赤外線域に吸収を生じる。この吸収を利用すれば熱線を遮断することができる。この吸収をもつ酸化タングステンは酸素／タングステン原子比で 2.50～2.98 の範囲である。この範囲以外の比率になると、赤外線の吸収を期待することができない。

【0016】また、酸化タングステンはその製造方法にもよるが、一般に耐久性が十分ではないことが知られている。更に、導電性は膜厚にもよるが、数  $k\Omega/\square$  ～数十  $k\Omega/\square$  の範囲であり、上記のアンテナや電波透過性の問題点を考慮すると十分な高抵抗な膜ではない。

【0017】本発明においては、透明な基板上に周期律表の I I I a 族、I V a 族、V b 族、V I b 族及び V I I b 族から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を用いる。この複合酸化物膜は酸化タングステンが有する赤外線域の強い光吸収を本質的に持つ。

【0018】周期律表の I I I a 族、I V a 族、V b 族、V I b 族及び V I I b 族から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素は、複合酸化タングステン膜中で安定な酸化物として酸化タングステンと共存し、酸化タングステン単独の耐久性の悪さを改善すると共に、酸化タングステン膜を数百  $k\Omega/\square$  ～数百  $M\Omega/\square$  まで高抵抗化する機能を有する。

【0019】I I I a 族としては A l、I V a 族としては S i、V b 族としては V 又は N b、V I b 族としては C r、V I I b 族としては M n が好ましく使用される。

これらの元素の含有率はタングステンに対して 5～15 原子比の範囲で含有することが好ましい。これは複合酸化物用の合金ターゲットを作製し易いことによるもので、必ずしも上記元素に限定されるものではない。複合タングステン酸化物膜の屈折率は 1.9 から 2.8 の範囲にあることが好ましい。

【0020】これらの熱線遮断膜は公知の成膜方法の中から適宜選択して使用することができ、例えばスパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法、化学気相法（CVD 法）などの真空成膜法やゾルゲル法等の湿式成膜法によっても成膜することができるが、特に大面積化及び生産性等の観点からスパッタ法によって成膜することが好ましい。

【0021】複合酸化物は、例えば以下のスパッタ法で成膜することができる。スパッタターゲットとしてタングステンと周期律表の I I I a 族、I V a 族、V b 族、V I b 族及び V I I b 族から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素を所定の濃度含む合金ターゲットを使用し、スパッタガスとして所定のガス比に調整されたアルゴン（A r）及び酸素（O<sub>2</sub>）の混合ガスを用い、いわゆる反応性スパッタ法にて、ガラス基板上に複合酸化物膜を形成することができる。

【0022】複合タングステン酸化物膜の屈折率は 1.9 から 2.8 の範囲であるが、この膜の上により低屈折率の透明誘電体膜を積層した構造とすることにより、光干渉効果が現れ、可視域の透過率が上昇し、赤外線域の反射が上昇し熱線を吸収すると同時に反射することができる。このような構成にすることによって、更に熱線遮断効果が上昇し、本発明に至ったのである。また、最上層の透明誘電体膜 3 は複合酸化タングステン膜 2 の酸化や傷つきという問題に対する保護膜としての効果も有している。

【0023】各層の膜厚としては、少なくとも複合酸化タングステン膜 2 の熱線遮断機能が発現することができる厚さである限り制限されないが、特に 2～200 nm の範囲であることが好ましい。複合酸化タングステン膜 2 の膜厚が 2 nm 未満になると、膜が島状となり、逆に 200 nm を超えると経済性に劣る。この両者に加えて、更に全体の膜構成の中において安定かつ確実な性能を得るためには、5～150 nm の範囲であることが好ましい。

【0024】特定酸化物膜 3 は、複合酸化タングステン膜 2 と光干渉効果を発現することができる厚さである限り制限されないが、特に 2～100 nm の範囲であることが好ましい。特定酸化物膜 3 の膜厚が 2 nm 未満になると、膜が島状となり、逆に 100 nm を超えると経済性に劣る。この両者に加えて、更に全体の膜構成の中において安定かつ確実な性能を得るためには、5～80 nm の範囲であることが好ましい。

【0025】本発明の熱線遮断ガラスによれば、簡素な

構成で熱線を効率良く遮断することができると共に、充分な電波透過性が得られる。また、本発明の熱線遮断ガラスは単板で使用する事ができるが、合わせガラス又は複層ガラスとして使用することができることは言うまでもない。

#### 【0026】

【作用】本発明は、透明な基板上に、基板側より第1層として周期律表のⅡⅠa族、ⅠⅤa族、Ⅴb族、ⅤⅠb族及びⅤⅡb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設け、前記第1層上に第2層として特定酸化物膜を設けてなることを特徴とする熱線遮断ガラスとすることにより、簡素な層構成で熱線を効果的に遮断し、良好な電波透過性を有する窓ガラスが得られる。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

#### 【0028】実施例1

透明なガラス基板をイソプロピルアルコールにて脱脂洗浄し、純水リンスした後、窒素ブローで乾燥した。この透明ガラス基板をスパッタ装置内に搬送し、 $5 \times 10^{-6}$  Torrまで排気した。真空槽内には複合酸化タングステン膜2の熱線遮断膜として用いるシリコンを含有した酸化タングステン膜用のシリコンとタングステンの合金ターゲット (Si:W=0.05:1原子比)、及び特定酸化物膜3として用いる酸化亜鉛用の亜鉛ターゲットを設置した。

【0029】まず、スパッタガスとしてアルゴン及び酸素の混合ガスをAr:O<sub>2</sub>=30:4になるように調整し、真空槽内のガス圧が $5 \times 10^{-3}$  Torrとなるように排気速度やガス流量を調整し、スパッタパワー500Wで、反応性スパッタにてシリコンを含有した酸化タングステン膜2を50nmに成膜した。次に、スパッタガスとしてアルゴン及び酸素の混合ガスをAr:O<sub>2</sub>=1:1になるように調整し、更に真空槽内のガス圧が $5 \times 10^{-3}$  Torrとなるように排気速度やガス流量を調整し、スパッタパワー400Wで、反応性スパッタにて特定酸化物膜3として酸化亜鉛膜を70nmに成膜した。シリコンを含有する酸化タングステン膜の屈折率は1.9であり、酸化亜鉛膜の屈折率は2.0であった。

【0030】このようにして成膜された熱線遮断ガラスの光学的特性は、可視光線透過率79%で充分な可視光線透過率と視認性をもち日射透過率58%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。更に、この時の膜抵抗値は30MΩ/□であり、このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。また、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオでは

FMやAM電波を良好に受信することができた。

#### 【0031】実施例2

実施例1と同等の膜材料と成膜条件で、透明なガラス基板に代えてY=1.27、x=0.2856、y=0.3176の値を有するグリーンガラスを用い、シリコンを含有した酸化タングステン膜2の膜厚を40nmとし、酸化亜鉛膜3の膜厚を50nmとした他は、実施例1と全く同様にして熱線遮断ガラスを成膜した。

【0032】この構成での光学的特性は可視光線透過率77%で窓ガラスとして要求されるに充分な可視光線透過率と視認性をもち、日射透過率53%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。また、このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。更に自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。

#### 【0033】実施例3

実施例1及び2と膜材料の異なるものについて説明する。実施例2で用いたグリーンガラス基板をイソプロピルアルコールにて脱脂洗浄し、純水リンス後、窒素ブローで乾燥した。この透明なガラス基板をスパッタ装置内に搬送し、 $5 \times 10^{-6}$  Torrまで排気した。真空槽内には複合酸化タングステン膜2として用いるアルミニウム含有酸化タングステン膜用のアルミニウムとタングステンの合金ターゲット (Al:W=0.1:1原子比)、及び特定酸化物膜3として用いる酸化アルミニウム膜用のアルミニウムターゲットを設置した。

【0034】まず、スパッタガスとしてアルゴン及び酸素の混合ガスをAr:O<sub>2</sub>=30:4になるように調整し、真空槽内のガス圧が $5 \times 10^{-3}$  Torrとなるように排気速度やガス流量を調整し、スパッタパワー500Wで、反応性スパッタにてアルミニウム含有酸化タングステン膜を90nmに成膜した。次に、スパッタガスとしてアルゴン及び酸素の混合ガスをAr:O<sub>2</sub>=1:1になるように調整しアルゴンガスを真空槽内のガス圧が $5 \times 10^{-3}$  Torrとなるように排気速度やガス流量を調整し、スパッタパワー400Wで、特定酸化物膜3として酸化アルミニウム膜を40nmに成膜した。このようにして得られたアルミニウム含有酸化タングステン膜の屈折率は2.1であり、酸化アルミニウム膜の屈折率は1.6であった。

【0035】この構成での光学的特性は可視光線透過率72%で窓ガラスとして要求されるに充分な可視光線透過率と視認性をもち日射透過率47%で太陽光の熱線を充分に遮断していた。また、このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障無く使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。更に、自動車用窓ガラスとして使用し

ても同様に携帯電話が支障なく使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。

#### 【0036】実施例4

実施例3における複合酸化タングステン膜2としてアルミニウムとタングステンの合金ターゲットの代わりにクロムとタングステンの合金ターゲット (Cr:W=0.1:1) を用いてクロムを含有する酸化タングステン膜を80nmに成膜した他は、実施例3と全く同様にして熱線遮断ガラスを成膜した。クロム含有酸化タングステン膜の屈折率は2.4であった。

【0037】この構成での光学的特性は可視光線透過率71%で窓ガラスとして要求されるに十分な可視光線透過率と視認性をもち日射透過率47%で太陽光の熱線を十分に遮断していた。更に、このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障なく使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。また、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障なく使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。

#### 【0038】実施例5

実施例1における複合酸化タングステン膜2としてシリコン含有酸化タングステン膜の代わりにマンガンを含む酸化タングステン膜を55nm用い、特定酸化物膜3として酸化亜鉛膜の代わりに酸化ジルコニウム膜を60nmとした他は、実施例1と全く同様にして熱線遮断ガラスを成膜した。この時用いたマンガンとタングステンの合金ターゲットのMn:Wは0.2:1を使用した。マンガン含有酸化タングステン膜の屈折率は2.3であり、酸化ジルコニウム膜の屈折率は1.9であった。

【0039】この構成での光学的特性は可視光線透過率77%で窓ガラスとして要求されるに十分な可視光線透過率と視認性をもち日射透過率52%で太陽光の熱線を十分に遮断していた。また、このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障なく使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。更に、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障なく使用でき、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。

#### 【0040】実施例6

実施例5における透明ガラス基板に代えてY=1.30、x=0.30、y=0.38の値を有するグリーンガラスを用い、複合酸化タングステン膜2としてマンガンを含む酸化タングステン膜の代わりにバナジウム

を含有する酸化タングステン膜を65nm用いた他は、実施例5と全く同様にして熱線遮断ガラスを成膜した。この時用いたバナジウムとタングステンの合金ターゲットのV:Wは0.1:1であった。バナジウム含有酸化タングステン膜の屈折率は2.2であった。

【0041】この構成での光学的特性は可視光線透過率74%で窓ガラスとして要求されるに十分な可視光線透過率と視認性をもち日射透過率50%で太陽光の熱線を十分に遮断していた。また、このガラスを建物用窓ガラスとして使用したところ、携帯電話が支障なく使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。更に、自動車用窓ガラスとして使用しても同様に携帯電話が支障なく使用することができ、ラジオではFMやAM電波を良好に受信することができた。

#### 【0042】実施例の構成

実施例1: ガラス/Si含有酸化タングステン膜(50nm)/酸化亜鉛膜(70nm)

実施例2: グリーンガラス/Si含有酸化タングステン膜(40nm)/酸化亜鉛膜(50nm)

実施例3: グリーンガラス/Al含有酸化タングステン膜(90nm)/酸化アルミ膜(40nm)

実施例4: グリーンガラス/Cr含有酸化タングステン膜(80nm)/酸化アルミ膜(40nm)

実施例5: ガラス/Mn含有酸化タングステン膜(55nm)/酸化ジルコニウム膜(60nm)

実施例6: グリーンガラス/V含有酸化タングステン膜(65nm)/酸化ジルコニウム膜(60nm)

#### 【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の熱線遮断ガラスによれば、透明な基板の上に基板側より第1層として周期律表のIIIIa族、IVa族、Vb族、VIB族及びVIIb族から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属元素を含有する複合酸化タングステン膜を設け、前記第1層上に第2層として特定酸化物膜を設けてなることを特徴とする熱線遮断ガラスとすることにより、簡素な層構成で熱線を効果的に遮断し、良好な電波透過性を有する窓ガラスが得られる。

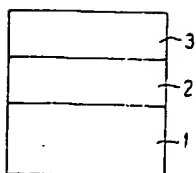
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱線遮断ガラスの膜構成示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 透明なガラス基板
- 2 複合酸化タングステン膜
- 3 透明誘電体膜

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 格

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内

(72)発明者 西出 利一

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産  
自動車株式会社内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**